

(9)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-338664
 (43)Date of publication of application : 08.12.2000

(51)Int.Cl. G03F 7/027
 C08L 79/06
 C08L 79/08
 C08L101/14
 G03F 7/022

(21)Application number : 11-148330

(71)Applicant : HITACHI CHEMICAL DUPONT
 MICROSYSTEMS LTD

(22)Date of filing : 27.05.1999

(72)Inventor : YAMAZAKI NORIYUKI
 SASAKI MAMORU
 ANZAI TAKANORI
 FUJIEDA NAGATOSHI

(54) PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION, PRODUCTION OF PATTERN AND ELECTRONIC PARTS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To ensure good heat resistance as well as superior shelf stability and stable photosensitive characteristics by incorporating a polymer soluble in an aqueous alkali solution, an o-quinonediazido compound and a compound exhibiting acidity.

SOLUTION: The photosensitive resin composition contains a polymer soluble in an aqueous alkali solution, an o-quinonediazido compound and a compound exhibiting acidity. The polymer is polyimide, its precursor, polyoxazole, its precursor or a polyamic ester of the formula, wherein R1 is a tetravalent organic group, R2 is a divalent organic group having carboxyl or phenolic hydroxy and R3 and R4 are each H or a monovalent organic group but at least one of R3 and R4 is a monovalent organic group. The compound exhibiting acidity is a compound having an acid dissociation constant of ≤ 10 at 25°C .



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.08.2000
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number] 3455697
 [Date of registration] 25.07.2003
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of extinction of right]

REST AVAILABLE COPY

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-338664
(P2000-338664A)

(43)公開日 平成12年12月8日 (2000.12.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト(参考)
G 03 F 7/027	5 1 4	G 03 F 7/027	5 1 4 2 H 0 2 5
C 08 L 79/06		C 08 L 79/06	4 J 0 0 2
79/08		79/08	Z
101/14		101/14	
G 03 F 7/022		G 03 F 7/022	
		審査請求 有	請求項の数 8 O.L. (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平11-148330

(71)出願人 398008295

日立化成デュポンマイクロシステムズ株式会社

東京都渋谷区渋谷三丁目10番13号

(22)出願日 平成11年5月27日 (1999.5.27)

(72)発明者 山崎範幸

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成デュポンマイクロシステムズ株式会社山崎開発センタ内

(74)代理人 100074631

弁理士 高田幸彦 (外1名)

最終頁に続く

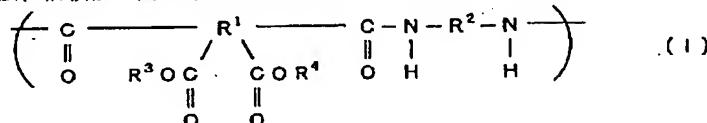
(54)【発明の名称】感光性樹脂組成物、パターンの製造法及び電子部品

(57)【要約】 (修正有)

【課題】保存安定性に優れ、安定した感光特性が得られると共に良好な耐熱性を有し、感度が高く、パターン形状に優れる感光性樹脂組成物及び感光特性の変動を抑えることができ、解像度が高く、良好な形状のパターンが得られるパターンの製造法、信頼性の高い電子部品を提*

*供する。

【解決手段】(A)アルカリ水溶液可溶性重合体、(B)o-キノンジアジド化合物及び(C)酸性を示す化合物を含有してなる感光性樹脂組成物、該感光性樹脂組成物を用いたパターンの製造法及び電子部品。(A)成分が、一般式(I)



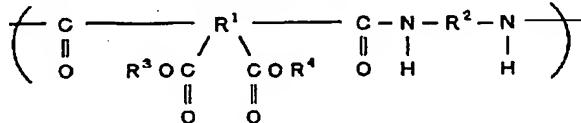
(式中、R¹は4価の有機基を示し、R²はカルボキシル基又はフェノール性水酸基を有する2価の有機基を示し、R³及びR⁴は各々独立に水素原子又は1価の有機

基を示し、少なくとも一方は1価の有機基である)で示される繰り返し単位を有するポリアミド酸エステルである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) アルカリ水溶液可溶性重合体、
 (B) o-キノンジアジド化合物及び(C) 酸性を示す
 化合物を含有してなる感光性樹脂組成物。

【請求項2】 (A) 成分が、ポリイミド、その前駆体、*



(1)

(式中、R¹は4価の有機基を示し、R²はカルボキシル基又はフェノール性水酸基を有する2価の有機基を示し、R³及びR⁴は各々独立に水素原子又は1価の有機基を示し、少なくとも一方は1価の有機基である)で示される繰り返し単位を有するポリアミド酸エスチルである請求項2記載の感光性樹脂組成物。

【請求項4】一般式(1)におけるR²がフェノール性水酸基を有する2価の有機基である請求項3記載の感光性樹脂組成物。

【請求項5】(C)成分が、25℃における酸解離定数(pKa)が10以下である酸性を示す化合物である請求項1～4のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

【請求項6】(C)成分が、有機酸である請求項5記載の感光性樹脂組成物。

【請求項7】請求項1～6のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を支持基板上に塗布し乾燥する工程、露光する工程、アルカリ現像液を用いて現像する工程及び加熱処理する工程を含むパターンの製造法。

【請求項8】請求項7記載の製造法により得られるパターンを表面保護膜又は層間絶縁膜として有してなる電子部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポジ型の感光性樹脂組成物及びこの組成物を用いたパターンの製造法並びに電子部品に関し、さらに詳しくは加熱処理により半導体素子等の電子部品の表面保護膜、層間絶縁膜等として適用可能なポリイミド系またはポリオキサゾール系耐熱性高分子となるポジ型の感光性樹脂組成物及びこの組成物を用いたパターンの製造法並びに電子部品に関する。

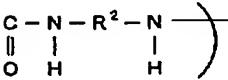
【0002】

【従来の技術】ポリイミドは耐熱性、機械特性に優れ、また、膜形成が容易、表面を平坦化できる等の利点から、半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜として広く使用されている。ポリイミドを表面保護膜、層間絶縁膜として使用する場合、スルーホール等の形成工程は、主にポジ型のホトレジストを用いるエッチングプロセスによって行われている。しかし、工程にはホトレジストの塗布や剥離が含まれ、煩雑であるという問題がある。そこで作業工程の合理化を目的に感光性を兼ね備えた耐熱性材料の検討がなされてきた。

*ポリオキサゾール又はその前駆体である請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】(A)成分が、一般式(1)

【化1】



(1)

10 【0003】この検討による感光性ポリイミド組成物に関しては、(1)エステル結合により感光基を導入したポリイミド前駆体組成物(特公昭52-30207号公報等)、(2)ポリアミド酸に化学線により2量化または重合可能な炭素-炭素二重結合及びアミノ基と芳香族ビスアジドを含む化合物を添加した組成物(特公平3-36861号公報等)が知られている。感光性ポリイミド前駆体組成物の使用に際しては、通常、溶液状態で基板上に塗布後乾燥し、マスクを介して活性光線を照射し、現像を行い、パターンを形成する。

20 【0004】しかし、前記(1)及び(2)の組成物は現像液に有機溶剤を用いる必要がある。現像液の使用量は感光性ポリイミド前駆体組成物の使用量の数倍になるために、廃現像液の処理の際に環境へ大きい負荷を与えるという問題がある。このため、特に近年環境への配慮から、廃現像液の処理の容易な水性現像液で現像可能な感光性ポリイミド組成物が望まれている。また、(1)及び(2)の組成物はネガ型であるため、ポジ型のホトレジストを用いるエッチングプロセスからネガ型の感光性ポリイミド前駆体に切り替える場合には、露光工程で用いるマスクの変更が必要になるという問題がある。

30 【0005】そこでこれらを解決するためになされたポジ型感光性ポリイミド前駆体組成物としては、(3)o-ニトロベンジル基をエステル結合により導入したポリイミド前駆体(特開昭60-37550号公報等)、(4)カルボキシル基を含むポリアミド酸エスチルとo-キノンジアジド化合物を含む組成物(特開平4-168441号公報等)、(5)水酸基を含むポリアミド酸エスチルとo-キノンジアジド化合物を含む組成物(特開平3-11546号公報等)、(6)ポリアミド酸エスチルとo-キノンジアジド化合物を含む組成物(特開平2-181149号公報等)が知られている。また、近年ポリイミドと同様な耐熱性高分子としてポリオキサゾールも報告され、(7)このポリオキサゾール前駆体とo-キノンジアジド化合物を含むポジ型感光性組成物も知られている(特開平6-60140号公報等)。

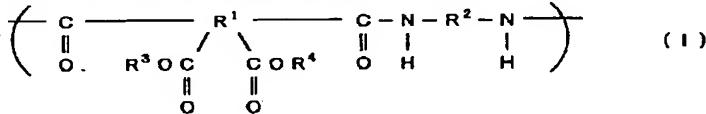
40 【0006】ところで、半導体素子の集積度は年々向上しており、それにともない微細加工技術の向上が望まれている。微細加工を可能にする技術の一つとして、リソグラフィー工程での露光波長の短波長化があり、ポジ型のホトレジストを用いたパターン形成時の露光光源は、

従来のg線(436nm)からi線(365nm)が主流になりつつある。このため、感光性ポリイミド前駆体にも、露光装置の共通化の点からi線を露光光源としてパターン形成可能なことが求められている。

【0007】また、前述したように半導体の表面保護膜や層間絶縁膜として用いられるポリイミド又はポリオキサゾールは通常前駆体組成物として使用される。しかしながら、特に室温において溶液状態で保存した場合、感光性樹脂組成物の色が変色してしまったり、同一条件での評価において現像後の残膜が放置後低下してしまい、目標とする膜厚が得られないといった問題がある。このことは、系中のポリマの塩基性末端等による感光剤であるo-キノンジアジドの分解が生じるため、現像液に対する溶解抑制効果が低減するものと考えられる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記した従来技術の問題点を克服するものである。すなわち、請求項1～6記載の発明は、保存安定性に優れ、安定した感光特性が得られると共に良好な耐熱性を有する感光性樹脂組成物を提供するものである。また、それらの請求項の*



(式中、R¹は4価の有機基を示し、R²はカルボキシル基又はフェノール性水酸基を有する2価の有機基を示し、R³及びR⁴は各々独立に水素原子又は1価の有機基を示し、少なくとも一方は1価の有機基である)で示される繰り返し単位を有するポリアミド酸エステルである感光性樹脂組成物に関する。

【0012】また本発明は、前記一般式(I)におけるR²がフェノール性水酸基を有する2価の有機基である感光性樹脂組成物に関する。また本発明は、前記(C)成分が、25℃における酸解離定数(pKa)が10以下である酸性を示す化合物である感光性樹脂組成物に関する。また本発明は、前記(C)成分が、有機酸である感光性樹脂組成物に関する。

【0013】また本発明は、前記の感光性樹脂組成物を支持基板上に塗布し乾燥する工程、露光する工程、アルカリ現像液を用いて現像する工程及び加熱処理する工程を含むパターンの製造法に関する。また本発明は、前記の製造法により得られるパターンを表面保護膜又は層間絶縁膜として有してなる電子部品に関する。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる(A)成分は、アルカリ水溶液可溶性の重合体であり、そのために一般に酸性基を有する。酸性基としてはカルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン基等が挙げられるが、本発明で使用する重合体はカルボキシル基又はフェノール性水酸基を有するものが好ましい。酸性基を有す

*うち請求項2～4記載の発明は上記課題に加え、さらに感度が高く、パターン形状に優れる感光性樹脂組成物を提供するものである。

【0009】請求項7記載の発明は、前記の保存安定性に優れた組成物の使用により、感光特性の変動を抑えることができ、解像度が高く、良好な形状のパターンが得られるパターンの製造法を提供するものである。また、請求項8記載の発明は良好な形状の精密なパターンを有することにより、信頼性の高い電子部品を提供するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A)アルカリ水溶液可溶性重合体、(B)o-キノンジアジド化合物及び(C)酸性を示す化合物を含有してなる感光性樹脂組成物に関する。また本発明は、前記(A)成分が、ポリイミド、その前駆体、ポリオキサゾール又はその前駆体である感光性樹脂組成物に関する。

【0011】また本発明は、前記(A)成分が、一般式(I)

【化2】

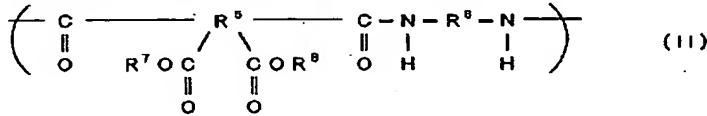
ることにより、重合体は現像液として用いられるアルカリ水溶液に可溶となる。露光後、露光部は(b)成分であるo-キノンジアジド化合物の変化によりパターンが形成できる。なお、アルカリ水溶液とは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、金属水酸化物、アミン等が水に溶解されたアルカリ性を呈する水溶液である。

【0015】(A)成分の重合体の種類としては、ポリアミド酸、ポリアミド酸エステル、ポリアミド酸アミド等のポリイミド前駆体、ポリオキサゾール前駆体としてのポリヒドロキシアミド、ポリオキサゾール、その他のポリアミド、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾールなどの耐熱性に優れる重合体が形成されるパターンの耐熱性などの膜物性に優れるので好ましい。これらのの中でも、パターンの形成後に硬化反応させることにより優れた耐熱性を有する樹脂膜となるポリイミド前駆体、ポリイミド、ポリオキサゾール前駆体、ポリオキサゾールが好ましい。中でも、前記一般式(I)で示される繰り返し単位を有するポリアミド酸エステルは基材との密着性に優れるので好ましい。

【0016】前記一般式(I)において、R¹で示される4価の有機基とは、ジアミンと反応して、ポリイミドの構造を形成しうるテトラカルボン酸、その二無水物又はそれらの誘導体の残基であり、4価の芳香族基又は脂肪族基が好ましく、炭素原子数は4～40のものが好ましく、炭素原子数が4～40の4価の芳香族基がより好ましい。芳香族基とは芳香環(ベンゼン環、ナフタレン

環等)を含む基をいう。4価の芳香族基としては4価の結合部位がいずれも芳香環上に存在するものが好ましい。これらの結合部位は2組の2個の結合部位に分かれ、その2個の結合部位が芳香環のオルト位又はペリ位に位置するものが好ましい。前記の2組は同一の芳香環上に存在してもよいし、各種結合を介して結合する別々の芳香環に存在してもよい。

【0017】一般式(I)においてR²で示されるカルボキシル基又はフェノール性水酸基を有する2価の有機基とは、テトラカルボン酸と反応してポリイミドの構造を形成しうるジアミン化合物のアミノ基を除いた残基であり、芳香族基又は脂肪族基が好ましく、炭素原子数は2~40のものが好ましく、前記炭素原子数の芳香族基がより好ましい。ここで、芳香族基としては、その2個*



(式中R⁵は4価の有機基を示し、R⁶はカルボキシル基及びフェノール性水酸基を有しない2価の有機基を示し、R⁷及びR⁸は独立に水素原子又は1価の有機基を示す)で表される繰り返し単位を有してもよい。

【0019】一般式(II)においてR⁵で示される4価の有機基としては、前記R¹の説明で示したものと同様のものが挙げられる。また、一般式(II)において、R⁶で示されるカルボキシル基及びフェノール性水酸基を有しない2価の有機基としては、前記R²の説明においてカルボキシル基及びフェノール性水酸基のいずれも有しないことを除いてR²の説明で示したものと同様のものが挙げられる。さらに、一般式(II)において、R⁷及びR⁸で示される1価の有機基は、前記R³及びR⁴の説明で示したものと同様のものが挙げられる。

【0020】(A)成分において、一般式(I)と一般式(II)の繰り返し単位の比は、前者の数をm、後者の数をnとしたときのm/(m+n)で、0.2~1であることが好ましく、0.4~1であることがより好ましい。この数値が0.2未満であるとアルカリ水溶液への溶解性が劣る傾向にある。

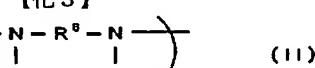
【0021】また、(A)成分のポリアミド酸エステルにおいて、テトラカルボン酸残基のカルボキシル基が完全にエステル化された繰り返し単位の合計は、繰り返し単位の総数に対して、50~100%が好ましく、80~100%がより好ましく、90~100%が特に好ましい。なお、ここで言う繰り返し単位とは、酸残基1つとジアミン残基1つより構成される単位を1つとする。

【0022】(A)成分の分子量としては、重量平均分子量で3,000~200,000が好ましく、5,000~100,000がより好ましい。分子量は、ゲルパーキエーションクロマトグラフィー法により測定し、

*の結合部位が芳香環上に直接存在するものが好ましく、この場合、2個の結合部位は同一の芳香環に存在しても、異なった芳香環に存在してもよい。また、カルボキシル基又はフェノール性水酸基は1~8有することが好ましく、これらも芳香環に直接結合しているものが好ましい。これらのうち、フェノール性水酸基を有するものが感度が高く好ましい。一般式(I)において、R³及びR⁴で示される1価の有機基としては、脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基が好ましく、炭素原子数は1~20のものが好ましい。

【0018】前記のポリアミド酸エステルは一般式(I)で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位を有してもよい。たとえば、下記一般式(II)

【化3】



標準ポリスチレン検量線を用いて換算し、値を得ること20ができる。なお、一般式(I)及び(II)において、R³、R⁴、R⁷、R⁸で示される基は繰り返し単位中に2つあるが、これらは同一でも異なっていてもよい。また、複数の繰り返し単位において、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸で示される基は同一でも異なっていてもよい。

【0023】本発明において、前記ポリアミド酸エステルは例えば、テトラカルボン酸ジエステルジハライド(クロライド、プロマイド等)とカルボキシル基又はフェノール性水酸基を有するジアミン化合物とさらに必要に応じて狩る簿記式又はフェノール性水酸基を有しないジアミン化合物とを反応させて得ることができる。この場合、反応は脱ハロ酸触媒の存在下に、有機溶媒中で行うことが好ましい。

【0024】テトラカルボン酸ジエステルジハライドとしては、テトラカルボン酸ジエステルジクロライドが好ましい。テトラカルボン酸ジエステルジクロライドはテトラカルボン酸二無水物とアルコール化合物を反応させて得られるテトラカルボン酸ジエステルと塩化チオニルを反応させて得ることができる。

【0025】前記ポリアミド酸エステルの原料として、また、他のポリイミド前駆体やポリイミドの原料としては一般に、テトラカルボン酸二無水物が用いられる。このテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニル

スルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナノダレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5, 6-ピリジンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物等の芳香族系テトラカルボン酸二無水物が好ましく、これらを単独で、又は2種類以上組合せて使用することができる。

【0026】前記ポリアミド酸エステルにおいて、そのエステル部位になる原料としては、アルコール化合物が用いられるが、その具体例としては、メタノール、エタノール、n-ブロピルアルコール、イソブロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、イソアミルアルコール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール等のアルキルアルコール、フェノール、ベンジルアルコールなどが好ましく、これらを単独で又は2種類以上を組合せて使用することができる。

【0027】さらに、前記ポリアミド酸エステルの原料として、また、他のポリイミド前駆体やポリイミドの原料として、ジアミンが用いられる。カルボキシリ基又はフェノール性水酸基を有するジアミンは、前記ポリアミド酸エステルやポリアミド酸アミド、ポリイミドのように前記テトラカルボン酸のカルボキシリ基が残存しない場合において、重合体中に酸性基を付与するために用いられる。このような化合物の例としては、2, 5-ジアミノ安息香酸、3, 4-ジアミノ安息香酸、3, 5-ジアミノ安息香酸、2, 5-ジアミノテレフタル酸、ビス(4-アミノ-3-カルボキシフェニル)メチレン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-5, 5'-ジカルボキシ-2, 2'-ジメチルビフェニル、1, 3-ジアミノ-4-ヒドロキシベンゼン、1, 3-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-アミノ-3-カルボキシフェニル)メタン等の芳香族系ジアミン化合物が好ましく、これを単独で又は2種類以上を組合せて用いることができる。

【0028】また、カルボキシリ基又はフェノール性水酸基を有しないジアミンとしては、例えば、4, 4'-

ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、ベンジン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1, 5-ナフタレンジアミン、2, 6-ナフタレンジアミン、ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、

10 1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン等の芳香族ジアミン化合物が好ましく、これらを単独で又は2種類以上組合せて使用することができる。

【0029】その他、耐熱性向上のために、ジアミンとして4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-3-スルホンアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-4-スルホンアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-3'-スルホンアミド、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル-4-スルホンアミド、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-3-カルボキサミド、3,

20 4'-ジアミノジフェニルエーテル-4-カルボキサミド、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-3'-カルボキサミド、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル-4-カルボキサミド等のスルホンアミド基又はカルボキサミド基を有するジアミン化合物を単独で又は2種類以上併用することができ、併用する場合、これらは、ジアミン化合物の総量中、15モル%以下で使用することが好ましく、10モル%以下の範囲で使用することがより好ましい。

【0030】ポリアミド酸エステルの合成において、テトラカルボン酸ジエステル化合物を合成する方法は、公知であり、例えば、前記テトラカルボン酸二無水物と前記アルコール化合物を有機溶剤中、塩基の存在下に混合することで得られる。カルボン酸二無水物とアルコール化合物の好ましい割合(モル比)は、前者/後者で1/2~1/20の範囲とされ、より好ましい割合は1/2, 5~1/10の範囲とされ、1/2とすることが最も好ましい。好ましい反応温度は10~60℃、好ましい反応時間は3~24時間とされる。

【0031】テトラカルボン酸ジエステルジクロリドを合成する方法は、公知であり、例えば、テトラカルボン酸ジエステルと塩化チオニルを反応させて得られる。テトラカルボン酸ジエステルと塩化チオニルの好ましい割合(モル比)は、前者/後者で1/1, 1~1/2, 5の範囲が好ましく、1/1, 5~1/2, 2の範囲がより好ましい。反応温度は-20~40℃が好ましく、反応時間は1~10時間が好ましい。

【0032】ポリアミド酸エステルは、例えば、前記ジアミン化合物とピリジンなどの脱塩酸触媒を有機溶剤に溶解し、有機溶剤に溶解したテトラカルボン酸ジエステルジクロリドを滴下して反応させた後、水などの貧溶剤

9

に投入し、析出物をろ別、乾燥することにより得られる。反応に使用される有機溶媒としては、例えばN-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチレンスルホン、ユーブチロラクトン等の非プロトン性極性溶剤が単独で又は2種以上併用して用いられる。ジアミン化合物の総量とテトラカルボン酸ジエステルジクロリドの割合（モル比）は、前者／後者で0.6／1～1／0.6の範囲が好ましい。反応温度は-20～40℃が好ましく、反応時間は1～10時間が好ましい。脱塩酸触媒とテトラカルボン酸ジエステルジハライドの割合は、前者／後者（モル比）が、0.95／1～1／0.95の範囲とされる。

【0033】ポリアミド酸エステルの合成において、カルボキシル基及びフェノール性水酸基を有しないジアミン化合物を併用する場合、カルボキシル基又はフェノール性水酸基を有するジアミン化合物とカルボキシル基及びフェノール性水酸基を有しないジアミン化合物の使用割合は前者20～100モル%、後者80～0モル%で全体が100モル%になるように使用されるのが好ましく、前者40～100モル%、後者60～0モル%で全体が100モル%になるように使用されるのが好ましい。前者ジアミン化合物は、ポリアミド酸エステルにアルカリ水溶液に対する溶解性を付与するために使用されるが、これが20モル%未満であると感度が低下したり、現像時間が長くなる傾向にある。

【0034】アルカリ水溶液可溶性の酸性基を有する重合体が、ポリアミド酸である場合は、テトラカルボン酸の残基としてのカルボキシル基が存在するので、ジアミンとしてカルボキシル基又はフェノール性水酸基を有するジアミン化合物を用いなくてもよい。ポリアミド酸は前記テトラカルボン酸二無水物とジアミンを直接反応させることにより得られる。

【0035】また、アルカリ水溶液可溶性の酸性基を有する重合体が、ポリアミド酸アミドやポリイミドの場合、一般にジアミンとしてカルボキシル基又はフェノール性水酸基を有するジアミン化合物を使用するが、このジアミン化合物とカルボキシル基又はフェノール性水酸基を有しないジアミン化合物の使用割合は、前記ポリアミド酸エステルの合成の場合と同様である。

【0036】ポリアミド酸アミドは、前記ポリアミド酸エスチルの合成において、アルコール化合物の代わりに、モノアミン化合物、例えば、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、イソブチルアミン、1-ベンチルアミン、2-ベンチルアミン、3-ベンチルアミン、イソアミルアミン、1-ヘキシルアミン、2-ヘキシルアミン、3-ヘキシルアミン等の一級アミン、ジメチルアミン、ジ

エチルアミン、ジn-ブロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジn-フェチルアミン等の二級アミン、ビペリジン、ピペラジン、モルホリン等の脂環式アミン、アニリン、ベンジルアミン等を用いることにより合成することができる。ポリイミドは、上記ポリアミド酸を脱水閉環させることにより得られる。

【0037】ポリオキサゾール前駆体としては、一般にジカルボン酸とジヒドロキシジアミンを原料として得られるヒドロキシポリアミドが挙げられる。前記ジカルボ

10 ン酸としては、イソフタル酸、テレフタル酸、4, 4-ヘキサフルオロイソプロピリデンジ安息香酸、4, 4-ビフェニルジカルボン安息香酸、4, 4-ジカルボキシテトラフェニルシラン、ビス(4-カルボキシフェニル)スルホン、2, 2-ビス(p-カルボキシフェニル)プロパン、5-tert-ブチリソフタル酸、5-ブロモイソフタル酸、5-フルオロイソフタル酸、5-クロロイソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族系ジカルボン酸、1, 2-シクロブタンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、

20 1, 3-シクロヘンタンジカルボン酸、ショリ酸、マロン酸、コハク酸等の脂肪族系ジカルボン酸等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組合せて使用することができる。これらの中で、耐熱性の点で芳香族系ジカルボン酸が好ましい。

【0038】前記ヒドロキシジアミンとしては、3,3-ジアミノ-4,4-ジヒドロキシビフェニル、4,4-ジアミノ-3,3-ジヒドロキシビフェニル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビ

30 ピス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ピス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ピス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)スルホン、ピス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ピス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン等の芳香族系ジアミンが好ましいものとして挙げられる。耐熱性の点から芳香族系ジアミンを使用することが好ましく、芳香族系ジアミンを用いることによりポリベンゾオキサソールが得られる。

【0039】本発明に使用される(B)成分である○一キノンジアジド化合物は、光によりカルボン酸に変化する部位を有する感光剤である。これは、例えば○一キノンジアジドスルホニルクロリド類とヒドロキシ化合物、アミノ化合物などを脱塩酸性触媒の存在下で縮合反応させることで得られるものがこのましい物として用いられる。前記○一キノンジアジドスルホニルクロリド類としては例えば、ベンゾキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホニルクロリド、ナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホニルクロリド、ナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホニルクロリド等が使用できる。

50 【0040】前記ヒドロキシ化合物としては、例えば、

11

ヒドロキノン、レゾルシノール、ピロガロール、ビスフェノールA、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,2',3'-ペントヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,3',4',5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)プロパン、4b,5,9b,10-テトラヒドロ-1,3,6,8-テトラヒドロキシ-5,10-ジメチルインデノ[2,1-a]インデン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンなどが挙げられる。

【0041】アミノ化合物としては、例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフิด、o-アミノフェノール、m-アミノフェノール、p-アミノフェノール、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンなど挙げられる。

【0042】o-キノンジアジドスルホニルクロリドとヒドロキシ化合物及び/又はアミノ化合物は、o-キノンジアジドスルホニルクロリド1モルに対して、ヒドロキシ基とアミノ基の合計が0.5~1当量になるように配合されることが好ましい。脱塩酸触媒とo-キノンジアジドスルホニルクロリドの好ましい割合は0.95/1~1/0.95の範囲とされる。好ましい反応温度は0~40℃、好ましい反応時間は1~10時間とされる。

【0043】反応溶媒としては、例えばジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、N-メチルピロリドン等の溶媒が用いられる。脱塩酸触媒としては、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化カリウム、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピリジンなどが挙げられる。(B)成分は現像後の膜厚及び感度の観点から(A)成分100重量部に対して、5~100重量部、好ましくは10~40重量部用いられる。

【0044】本発明において(C)酸性を示す化合物は、感光性樹脂組成物の保存安定性を向上させることができる。本発明の組成物中に含まれる(B)成分であるo-キノンジアジド化合物は、一般に塩基性物質の存在により分解しやすい。本発明の組成物中にはポリマの末端として塩基性基が残存する場合があり、この場合は、(C)成分である酸性を示す化合物の添加により、(B)成分であるo-キノンジアジド化合物の分解を防ぎ、感光性樹脂組成物の特性を安定化させることが可能となる。なお、(C)成分の添加は、本発明における他の優れた特性を低下させることがない。

【0045】(C)成分である酸性を示す化合物としては、25℃における酸解離定数(pKa)が10以下のものが好ましい。また本発明の感光性樹脂組成物は、主に電子部品として用いられるため、対イオンに金属を有する無機酸を使用するとこの金属が回路等に悪影響を及ぼす可能性があるので有機酸を使用することが好ましい。

【0046】このような化合物としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、パブロン酸、フェニル酢酸、乳酸、シュウ酸、フマル酸、タル酸、マレイン酸、マロン酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、安息香酸、o-ニトロ安息香酸、m-ニトロ安息香酸、p-ニトロ安息香酸、o-クロロ酢酸、m-クロロ酢酸、p-クロロ酢酸、フルオロ酢酸、トリフルオロ酢酸、フェノール、o-ニトロフェノール、m-ニトロフェノール、p-ニトロフェノール、p-フェノールスルホン酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等の有機酸が挙げられる。

【0047】これらの中では、酢酸が、プリベーク後に揮発するため膜中に残らず、フォトリソ性に影響を与えて、また、取り扱いも容易なため作業性も向上できるので好ましい。

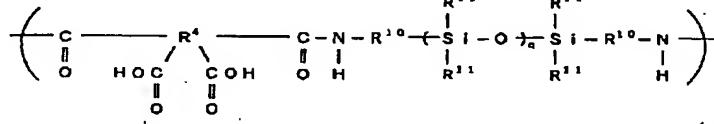
【0048】本発明の感光性樹脂組成物において、(C)成分の配合量は、感度、現像時間の許容幅の点から、(A)成分100重量部に対して、0.01~20重量部が好ましく、0.01~10重量部が好ましく、さらに0.1~5重量部が好ましい。

【0049】本発明の感光性樹脂組成物は前記(A)成分、(B)及び(C)成分を溶剤に溶解してなり、溶液状態で得られる。溶剤としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチレンスルホン、γ-ブチロラクトン、シクロヘキサン、シクロペタノン等の非プロトン性極性溶剤が単独で又は2種以上併用して用いられる。

【0050】また、塗布性向上のため、ジエチルケトン、ジエソブチルケトン、メチルアミルケトン、乳酸エ

チル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の溶剤を併用することができる。溶剤の量は特に制限はないが、一般に組成物中の溶剤の量が20~90重量%となるように調整される。

【0051】本発明の感光性樹脂組成物は、接着助剤として、有機シラン化合物、アルミキレート化合物、ケイ素含有ポリアミド酸などを含むことができる。有機シラン化合物としては、例えば、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラ*



(III)

(式中、R⁹は4価の有機基を示し、R¹⁰は2価の有機基を示し、R¹¹は1価の有機基を示し、qは1以上の整数を示す)で表される繰り返し単位を有するポリアミド酸を挙げることができる。

【0053】前記一般式(III)で示される繰り返し単位を有するシロキサン構造を有するポリアミド酸において、R⁹で示される4価の有機基とは、ポリイミドの原料になるテトラカルボン酸二無水物の残基であり、4価の芳香族基又は脂肪族基が好ましく、炭素原子数が4~40のものがより好ましく、炭素原子数が4~40の4価の芳香族基がさらに好ましい。4価の芳香族基は、4価の結合部位がいずれも芳香環に存在することが好ましい。これらの結合部位は、2組の2個の結合部位に分けられ、その2個の結合部位が芳香環の隣り合う炭素に存在する(即ち、オルト位に位置するもの)であることが好ましい。前記の2組は同一の芳香環上に存在してもよい。各種結合を介して結合している別々の芳香環に存在してもよい。

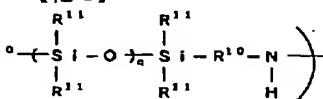
【0054】前記一般式(III)において、2つのR¹⁰で挟まれる部分はシリコーンジアミン化合物のアミノ基を除いた残基であり、この部分は全体として炭素原子数が6~40のものが好ましい。R¹⁰で示される2価の有機基としては、炭素原子数が1~10のものが好ましく、前記炭素原子数のアルキレン基、フェニレン基等が好ましいものとして挙げられ、2つのR¹⁰は同一であっても異なっていてもよい。R¹¹で示される1価の有機基としては炭素原子数が1~5の有機基が好ましく、前記炭素原子数のアルキル基又はフェニル基が好ましい。接着助剤を用いる場合は、(A)成分100重量部に対して、0.1~20重量部が好ましく、1~10重量部がより好ましい。

【0055】本発明の感光性樹脂組成物は、ガラス基板、半導体、金属酸化物絶縁体(例えばTiO₂、SiO₂等)、窒化ケイ素などの支持基板上に塗布し、乾燥することによりポジ型感光性樹脂組成物の膜を形成する。その後、マスクを介して紫外線、可視光線、放射線

*ン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。アルミキレート化合物としては、例えば、トリス(アセチルアセトネート)アルミニウム、アセチルアセテートアルミニウムジソプロピレートなどが挙げられる。

【0052】ケイ素含有ポリアミド酸としては、例えば、一般式(III)

【化4】



などの活性光線照射を行い、次いで露光部を現像液で除去することによりポジ型のレリーフパターンが得られる。

【0056】乾燥は通常オーブン又はホットプレートを用いて行われる。乾燥条件は、感光性樹脂組成物の成分により適宜決定されるが、ホットプレートを用いた場合、60~140°Cで30秒間~10分間が好ましい。乾燥温度が低いと溶剤が充分に揮発せず塗布装置、露光装置等を汚染する傾向がある。また、乾燥温度が高いと感光性樹脂組成物の膜中のオキノンジアジド化合物が乾燥中に分解する傾向にある。

【0057】現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム等のアルカリ水溶液が好ましいものとして挙げられる。これらの水溶液の塩基濃度は0.1~10重量%とされることが好ましい。さらに上記現像液にアルコール類や界面活性剤を添加して使用することもできる。これらはそれぞれ、現像液100重量部に対して好ましくは0.01~10重量部、より好ましくは0.1~5重量部の範囲で配合することができる。

【0058】ついで、得られたレリーフパターンに150~450°Cの加熱処理をすることによりイミド環、オキサゾール環や他に環状基を持つ耐熱性ポリイミドや耐熱性ポリベンゾオキサゾールのパターンになる。本発明の感光性樹脂組成物は、半導体装置や多層配線板等の電子部品に使用することができ、具体的には、半導体装置の表面保護膜や層間絶縁膜、多層配線板の層間絶縁膜等の形成に使用することができる。本発明の電子部品は、前記組成物を用いて形成される表面保護膜や層間絶縁膜を有する以外は特に制限はされず、さまざまな構造をとることができる。

【0059】本発明の半導体装置の製造工程の一例を以下に説明する。図1は多層配線構造の半導体装置の製造工程図である。図において、回路素子を有するSi基板等の半導体基板は、回路素子の所定部分を除いてシリコン酸化膜等の保護膜2で被覆され、露出した回路素子上

に第1導体層が形成されている。前記半導体基板上にスピニコート法等で層間絶縁膜としてのポリイミド樹脂等の膜4が形成される(工程(a))。

【0060】次に塩化ゴム系またはフェノールノボラック系の感光性樹脂層5が前記層間絶縁膜4上にスピニコート法で形成され、公知の写真食刻技術によって所定部分の層間絶縁膜4が露出するように窓6Aが設けられている(工程(b))。前記窓6Aの層間絶縁膜4は、酸素、四フッ化炭素等のガスを用いるドライエッチング手段によって選択的にエッチングされ、窓6Bがあけられている。ついで窓6Bから露出した第1導体層3を腐食することなく、感光樹脂層5のみを腐食するようなエッチング溶液を用いて感光樹脂層5が完全に除去される(工程(c))。

【0061】さらに公知の写真食刻技術を用いて、第2導体層7を形成させ、第1導体層3との電気的接続が完全に行われる(工程(d))。3層以上の多層配線構造を形成する場合は、上記の工程を繰り返して行い各層を形成することができる。

【0062】次に表面保護膜8が形成される。この図の例では、この表面保護膜を前記感光性樹脂組成物をスピニコート法にて塗布、乾燥し、所定部分に窓6Cを形成するパターンを描いたマスク上から光を照射した後アルカリ水溶液にて現像してパターンを形成し、加熱して膜とする。この膜は、導体層を外部からの応力、 α 線などから保護するものであり、得られる半導体装置は信頼性に優れる。なお、上記例において、層間絶縁膜を本発明の感光性樹脂組成物を用いて形成することも可能である。

【0063】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳しく説明する。

実施例1

攪拌機、温度計、ジムロート冷却管を備えた0.5リットルのフラスコ中に、3, 3', 4, 4' -ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物24.82g(0.08モル)、n-ブチルアルコール11.86g(0.16モル)、ピリジン0.24g(0.0024モル)N-メチルピロリドン135gを仕込み、室温で15時間攪拌し反応させて、3, 3', 4, 4' -ジフェニルエーテルテトラカルボン酸ジn-ブチルエステルを得た。次いで、フラスコ中に0°Cで塩化チオニル15.23g(0.128モル)を滴下し1時間反応させて、3, 3', 4, 4' -ジフェニルエーテルテトラカルボン酸ジn-ブチルエステルジクロリドの溶液(α)を得た。

【0064】次いで、攪拌機、温度計、ジムロート冷却管を備えた0.5リットルのフラスコ中に、N-メチルピロリドン95gを仕込、3, 5-ジアミノ安息香酸5.78g(0.038モル)、4, 4' -ジアミノジ

フェニルエーテル5.21g(0.026モル)を添加し、攪拌溶解した後、ピリジン12.66gを添加し、温度を0~5°Cに保ちながら、3, 3', 4, 4' -ジフェニルエーテルテトラカルボン酸ジn-ブチルエステルジクロリドの溶液(α)を20分間で滴下した後、1時間攪拌を続けた。溶液を4リットルの水に投入し、析出物を回収、洗浄した後、減圧乾燥して重量平均分子量30,000のポリアミド酸n-ブチルエステルを得た。

【0065】ポリアミド酸n-ブチルエステル30.00g、2, 3, 4, 4' -テトラヒドロキシベンゾフェノンとナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホニルクロリドを1/3のモル比で反応させた化合物5.50gと酢酸1.5gをN-メチルピロリドン48.00gに攪拌溶解した。この溶液を3μm孔のテフロンフィルタを用いて加圧濾過して感光性組成物を得た。

【0066】得られた直後の感光性組成物をスピニナーを使用してシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレート上110°Cで3分間加熱乾燥を行い、7.8μmの感光性樹脂組成物の膜を得た。この感光性ポリイミド前駆体塗膜にi線縮小投影露光装置((株)日立製作所製LD-5010i)を用いマスクを介して100~500mJ/cm²の露光をした。次いで、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を現像液とし60秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してリレーパターンを得た。現像後の膜厚は6.5μmであり、残膜率は83%であった。また、パターン観察の結果、適性露光量は350mJ/cm²と判断されこの露光量で良好な形状のパターンが得られた。次いで、このリレーフ

20 パターンを窒素雰囲気下350°Cで1時間加熱処理し、膜厚4.0μmのポリイミド膜のパターンを得た。また、室温において1週間放置した同じ感光性樹脂組成物を上記と同様に評価した。加熱乾燥後の膜厚は7.8μm、現像後の膜厚は6.5μm、適性露光量は350mJ/cm²であり、上記の室温に放置していない感光性樹脂組成物の感光特性と同じであった。

【0067】実施例2
【実施例】攪拌機、温度計、ジムロート冷却管を備えた0.5リットルのフラスコ中に、3, 3', 4, 4' -ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物28.66g(0.08モル)、n-ブチルアルコール11.86g(0.16モル)、ピリジン0.24g(0.0024モル)、N-メチルピロリドン135gを仕込み、室温で15時間攪拌し反応させて、3, 3', 4, 4' -ジフェニルエーテルテトラカルボン酸ジn-ブチルエステルを得た。次いで、フラスコ中に0°Cで塩化チオニル15.23g(0.128モル)を滴下し1時間反応させて、3, 3', 4, 4' -ジフェニルスルホンテトラカルボン酸ジn-ブチルエステルジクロリドの溶液(β)を得た。

40 【実施例】攪拌機、温度計、ジムロート冷却管を備えた0.5リットルのフラスコ中に、3, 3', 4, 4' -ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物28.66g(0.08モル)、n-ブチルアルコール11.86g(0.16モル)、ピリジン0.24g(0.0024モル)、N-メチルピロリドン135gを仕込み、室温で15時間攪拌し反応させて、3, 3', 4, 4' -ジフェニルエーテルテトラカルボン酸ジn-ブチルエステルを得た。次いで、フラスコ中に0°Cで塩化チオニル15.23g(0.128モル)を滴下し1時間反応させて、3, 3', 4, 4' -ジフェニルスルホンテトラカルボン酸ジn-ブチルエステルジクロリドの溶液(β)を得た。

【0068】次いで、攪拌機、温度計、ジムロート冷却管を備えた0.5リットルのフラスコ中に、N-メチルピロリドン95gを仕込、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン23.44g(0.064モル)を添加し、攪拌溶解した後、ビリジン12.66gを添加し、温度を0~5℃に保ちながら、3,3',4,4'-(ジフェニルスルホンテトラカルボン酸ジn-ブチルエステルジクロリド)の溶液(β)を1時間で滴下した後、1時間攪拌を続けた。溶液を4リットルの水に投入し、析出物を回収、洗浄した後、減圧乾燥して重量平均分子量25,000のポリアミド酸n-ブチルエステルを得た。

【0069】ポリアミド酸n-ブチルエステル30.00g、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタンとナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホニルクロリドを1/3のモル比で反応させた化合物4.00g、酢酸1.0gをN-メチルピロリドン48.00gに攪拌溶解した。この溶液を3μm孔のテフロンフィルタを用いて加圧濾過して感光性組成物を得た。得られた直後の感光性組成物をスピナーを使用してシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレート上100℃で3分間加熱乾燥を行い、8.4μmのポジ型感光性樹脂組成物の膜を得た。この感光性ポリイミド前駆体塗膜にi線縮小投影露光装置((株)日立製作所製 LD-5010i)を用いマスクを介して100~500mJ/cm²の露光をした。次いで、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を現像液とし80秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してリーフパターンを得た。現像後の膜厚は6.8μmであり、残膜率は81%であった。また、パターン観察の結果、適性露光量は450mJ/cm²と判断されこの露光量で良好な形状のパターンが得られた。次いで、このパターンを窒素雰囲気下350℃で1時間加熱処理し、膜厚4.2μmのポリイミド膜のパターンを得た。また、室温において1週間放置した同じ感光性樹脂組成物を上記と同様に評価した。加熱乾燥後の膜厚は8.4μm、現像後の膜厚は6.7μm、適性露光量は450mJ/cm²であり、上記の室温に放置していない感光性樹脂組成物の感光特性と同じであった。

【0070】実施例3

実施例1で作成したポリアミド酸n-ブチルエステル30.00g、2,3,4,4'-(テトラヒドロキシベンゾフェノン)とナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホニルクロリドを1/3のモル比で反応させた化合物5.50gとフマル酸1.0gをN-メチルピロリドン48.00gに攪拌溶解した。この溶液を3μm孔のテフロンフィルタを用いて加圧濾過して感光性組成物を得た。

【0071】得られた直後の感光性組成物をスピナーを使用してシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレ

ート上110℃で3分間加熱乾燥を行い、7.8μmの感光性樹脂組成物の膜を得た。この感光性ポリイミド前駆体塗膜にi線縮小投影露光装置((株)日立製作所製 LD-5010i)を用いマスクを介して100~500mJ/cm²の露光をした。次いで、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を現像液とし60秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してリーフパターンを得た。現像後の膜厚は6.4μmであり、残膜率は83%であった。また、パターン観察の結果、適性露光量は400mJ/cm²と判断されこの露光量で良好な形状のパターンが得られた。次いで、このパターンを窒素雰囲気下350℃で1時間加熱処理し、膜厚3.8μmのポリイミド膜のパターンを得た。また、室温において1週間放置した同じ感光性樹脂組成物を上記と同様に評価した。加熱乾燥後の膜厚は7.8μm、現像後の膜厚は6.4μm、適性露光量は400mJ/cm²であり、上記の室温に放置していない感光性樹脂組成物の感光特性と同じであった。

【0072】比較例1

20 実施例1と同じポリアミド酸n-ブチルエステル30.00g、2,3,4,4'-(テトラヒドロキシベンゾフェノン)とナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホニルクロリドを1/3のモル比で反応させた化合物5.50gをN-メチルピロリドン48.00gに攪拌溶解した。この溶液を3μm孔のテフロンフィルタを用いて加圧濾過して感光性組成物を得た。得られた直後の感光性組成物をスピナーを使用してシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレート上110℃で3分間加熱乾燥を行い、8.0μmの感光性樹脂組成物の膜を得た。この感光性ポリイミド前駆体塗膜にi線縮小投影露光装置((株)日立製作所製 LD-5010i)を用いマスクを介して100~500mJ/cm²の露光をした。次いで、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を現像液とし60秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してリーフパターンを得た。現像後の膜厚は6.6μmであり、残膜率は83%であった。また、パターン観察の結果、適性露光量は350mJ/cm²と判断されこの露光量で良好な形状のパターンが得られた。次いで、このパターンを窒素雰囲気下350℃で1時間加熱処理し、膜厚4.0μmのポリイミド膜のパターンを得た。また、室温において1週間放置した同じ感光性樹脂組成物を上記と同様に評価した。加熱乾燥後の膜厚は8.0μm、現像後の膜厚は5.0μmで残膜率は63%になり上記の室温に放置していない感光性樹脂組成物に比べ感光特性が低下してしまった。また、室温で1週間放置した感光性組成物は若干色が変色していた。

【0073】比較例2

実施例2と同じポリアミド酸n-ブチルエステル30.00g、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタンとナ

フトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホニルクロリドを1/3のモル比で反応させた化合物4. 00 g, 酢酸1. 0 gをN-メチルピロリドン48. 00 gに攪拌溶解した。この溶液を3 μm孔のテフロンフィルタを用いて加圧濾過して感光性組成物を得た。

【0074】得られた直後の感光性組成物をスピナーナーを使用してシリコンウェハ上に回転塗布し、ホットプレート上100°Cで3分間加熱乾燥を行い、8. 2 μmのポジ型感光性樹脂組成物の膜を得た。この感光性ポリイミド前駆体塗膜にi線縮小投影露光装置（（株）日立製作所製 LD-5010i）を用いマスクを介して100~500 mJ/cm²の露光を行った。次いで、2. 3 8重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を現像液とし80秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してリレーフパターンを得た。現像後の膜厚は6. 6 μmであり、残膜率は80%であった。また、パターン観察の結果、適性露光量は450 mJ/cm²と判断されこの露光量で良好な形状のパターンが得られた。次いで、このパターンを窒素雰囲気下350°Cで1時間加熱処理し、膜厚4. 0 μmのポリイミド膜のパターンを得た。

【0075】また、室温において1週間放置した同じ感光性樹脂組成物を上記と同様に評価した。加熱乾燥後の膜厚は8. 0 μm、現像後の膜厚は4. 8 μmで残膜率は60%になり上記の室温に放置していない感光性樹脂組成物に比べ感光特性が低下してしまった。また、室温で1週間放置した感光性組成物は若干色が変色している。

10

【0076】上記の実施例及び比較例から分かるように、本発明の実施例においては室温に放置しても感光性樹脂組成物の変質及び感光特性の変化は見られず良好な安定性を示した。一方、比較例では、室温にて1週間放置すると感光剤の分解に伴う感光性樹脂組成物の変質及び感光特性の低下が見られた。

【0077】

【発明の効果】請求項1~6記載の感光性樹脂組成物は、保存安定性に優れ、長期にわたって安定した感光特性を示し、さらに良好な耐熱性を有するものである。請求項2~4記載の感光性樹脂組成物は上記課題に加え、さらに感度が高く、パターン形状に優れるものである。

【0078】請求項7記載のパターンの製造法によれば、保存安定性に優れた組成物の使用により、感光特性の変動を抑えることができ、解像性が高く良好な形状が得られるものである。請求項8記載の電子部品は良好な形状の精密なパターンを有することにより、信頼性の高い電子部品を提供するものである。

【図面の簡単な説明】

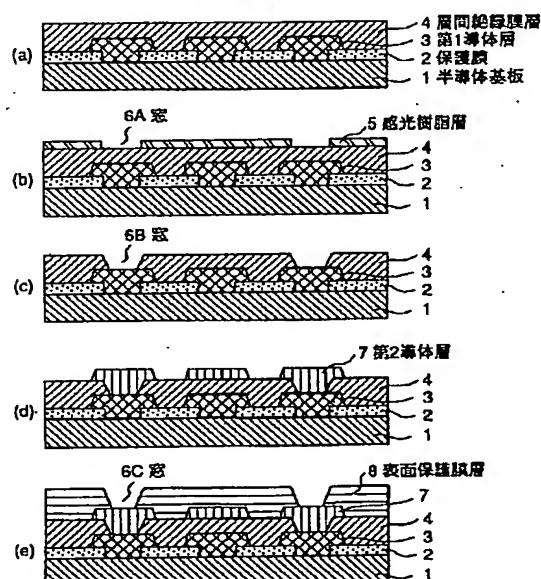
20 【図1】多層配線構造の半導体装置の製造工程図である。

【符号の説明】

1…半導体基板、2…保護膜、3…第1導体層、4…層間絶縁膜層、5…感光樹脂層、6A、6B、6C…窓、7…第2導体層、8…表面保護膜層。

【図1】

図 1



フロントページの続き

(72) 発明者 佐々木 守

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成デュポンマイクロシステムズ株式会社山
崎開発センタ内

(72) 発明者 安斎 隆徳

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成デュポンマイクロシステムズ株式会社山
崎開発センタ内

(72) 発明者 藤枝 永敏

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成デュポンマイクロシステムズ株式会社山
崎開発センタ内

F ターム(参考) 2H025 AA02 AA03 AA10 AB16 AB17

AC01 AD03 BE02 CB23 CB25

CB26 CB42 CB45 CB53 CC20

DA02 DA14 EA04 FA17 FA29

4J002 CM031 CM041 EF037 EF047

EF067 EF077 EJ017 EQ036

ES007 EV216 FD206 FD207

GO05